

**ACRYLIC COPOLYMER AND ITS MANUFACTURE**

**Patent number:** JP2045511  
**Publication date:** 1990-02-15  
**Inventor:** MIRUTON HENRII ANDORASU JIYUNI; MAFUZA  
BEGAMU ARI; ROJIYAA ARAN ORUSEN  
**Applicant:** MINNESOTA MINING & MFG  
**Classification:**  
- **International:** C08F293/00  
- **European:** C08F293/00  
**Application number:** JP19890165153 19890627  
**Priority number(s):** US19880212593 19880628

**Also published as:**

EP0349232 (A)  
MX173261 (A)  
EP0349232 (A)  
EP0349232 (B)

**Report a data error he**

Abstract not available for JP2045511

Abstract of corresponding document: **EP0349232**

The present invention provides novel acrylic block copolymers and a method of making the same by use of an iniferter as a means of promoting, controlling and terminating polymerization. The method involves mixing an iniferter with a first polymer charge of acrylic monomer polymerizable to an acrylic block, exposing the mixture to an energy source to cause the iniferter to dissociate to form free radicals, permitting the first monomer charge to polymerize, terminating the exposure, adding a second monomer charge polymerizable to a second polymer block and again exposing the mixture to produce free radicals, permitting the second monomer charge to polymerize, and terminating the second exposure.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-45511

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 08 F 293/00識別記号  
MRC庁内整理番号  
6609-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)2月15日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全13頁)

⑮ 発明の名称 アクリル共重合体及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-165153

⑰ 出 願 平1(1989)6月27日

優先権主張 ⑱ 1988年6月28日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 212593

⑳ 発 明 者 ミルトン ヘンリイ アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム センター(番地なし)  
 アンドラス, ジュニア  
 ㉑ 発 明 者 マフザ ベガム アリ アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム センター(番地なし)  
 ㉒ 出 願 人 ミネソタ マイニング アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム センター(番地なし)  
 アンド マニユファ  
 クチュアリング カン  
 パニー  
 ㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名  
 最終頁に続く

## 明 開 要 旨

## 1. 発明の名称

アクリル共重合体及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 I (B A, T)<sub>n</sub> で表される共重合体。  
ここにI は式 I (T)<sub>n</sub> のイニフアータの遊離基開始部分を表し;

T は前述のイニフアータの停止剤部分を表し;

n は 2 以上の整数で;

B は、110℃以下のガラス転移温度をもつアクリルポリマーブロック、及び110℃以上のガラス転移温度をもつ普通無定形ポリマーブロックで構成されるグループから選ばれた第1のポリマーブロックを表し;そして、

A は、前記第1のポリマーブロックに選ばれなかったポリマーブロック(II)及びポリマーブロック(III)とで構成するグループから選ばれた、第2のポリマーブロックを表し、

前述のブロック共重合体中の前述のアクリルボ

リマーブロックと、前述の熱可塑性ブロックとの比が約5:95から40:60である。

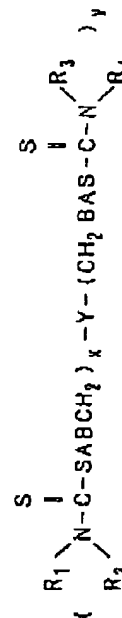
(2) 請求項(1)に記載の共重合体であつて、前述の弾性アクリルポリマーブロックが、非第3級アルコールの、1以上の単位体アクリル又はメタクリル酸エステルを含むモノマーから形成され、前述のアルコールが平均炭素原子数が約4から12である1から14の炭素原子をもつことを特徴とするもの。

(3) 請求項(2)に記載の共重合体であつて、前述の単位体アクリル又はメタクリル酸エステルが、2-ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、及びN-ブチルアクリレートで構成されるグループから選ばれたことを特徴とするもの。

(4) 請求項(1)に記載の共重合体であつて、前述の熱可塑性ポリマーブロックが、メチルメタクリレート、ポリスチリルエチルメタクリレートマクロマー、メチルメタクリレートマクロマー、ア

特開平2-45511 (2)

クリル系、アクリロニトリル、イソボルニルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、ヒープテルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート及びこれらの混合物で構成されるグループから選ばれたモノマーで形成されることを特徴とするもの。  
 (5) 請求項(1)に記載の共重合体であつて、次式で表されることを特徴とするもの。



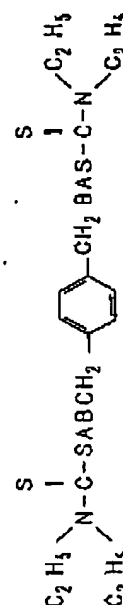
ここに

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、脂肪族又は芳香族のモイエテーターで、同一であつても異つてもよく、又ラジカル重合反応を促進する能力、又は $\text{I} \cdot$ 又は $\text{I} \cdot$ を含むポリマー遊離基セグメントと再結合する $\text{T} \cdot$ を実質的に妨害しない。

$\text{Y}$  は  $x + y$  の相関性をもつ結合グループで、遊離基重合反応を促進する $\text{I} \cdot$ の能力又は $\text{I} \cdot$ 又は $\text{I} \cdot$ を含むポリマー遊離基セグメントと再結合する $\text{T} \cdot$ の能力を実質的に妨害しない。そして

$x$  と  $y$  はそれぞれが1以上で  $x + y$  の合計が12以下である整数である。

(6) 請求項(1)に記載の共重合体であつて、次式で表されることを特徴とするもの。



特開平2-45511 (3)

(7) 請求項(1)に記載の共重合体であつて、前述のイニフアータがキシレンビス(N,N-ジエチルジチオカルバメート)及びキシレンビス(N-カルバゾリルジチオカルバメート)で構成されるグループから選ばれることを特徴とするもの。

(8) 請求項(1)の共重合体を含むシート材料。

(9) 次のステップを含む共重合体の製造方法：

(a) 次の①と②とを混合する。

① 遊離基I(・)<sub>n</sub>及び<sub>n</sub>T・を形成する適当なエネルギー源をその上にうけることができる一層式I(・)<sub>n</sub>によつて表わされるイニフアータ。

ここにnは2以上の整数で、I・は遊離基重合反応を開始することができる高活性の遊離基で、T・は通常I・より遊離基重合反応の開始能力が若干小さい低活性の遊離基であるが、前述のエネルギー源の停止点でI(・)<sub>n</sub>と又はI(・)<sub>n</sub>と遊離基重合した遊離基ポリマーセグメントと再結合するであろう。

たモノマー(II)及びモノマー(III)で構成するグループのメンバーで、I(B・)<sub>n</sub>の存在下で第2ポリマーブロックに遊離基重合可能なモノマーを含む第2のモノマーチャージとI(BT)<sub>n</sub>とを混合する。

(f) 遊離基I(B・)<sub>n</sub>と<sub>n</sub>T・の形成可能なエネルギー源へI(BT)<sub>n</sub>を曝露する。

(g) (f)の曝露を前述の第2のモノマーチャージがI(B・)<sub>n</sub>と重合し、式I(BA・)<sub>n</sub>で表される遊離基ブロック共重合体セグメントを形成する迄曝露する。ここにAは前述の第2のモノマーチャージから形成される前述の第2ポリマーブロックを表す。そして

(h) 曝露(f)を停止しそれによつて

I(BA・)<sub>n</sub>と<sub>n</sub>T・とが結合して式I(BAT)<sub>n</sub>で表されるブロック共重合体が形成される。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の分野

この発明はアクリルブロック共重合体およびそ

の(II)0℃以下のガラス転移温度をもつアクリルポリマーブロックを形成する組合可能なアクリルモノマー、及び前述のポリマーブロックを形成するためにI(・)<sub>n</sub>の存在下で遊離基重合可能な、50℃以上のガラス転移温度をもつ熱可塑性ポリマーブロックを形成する組合可能なモノマー、からなるグループから選ばれた第1のモノマーチャージ。

(b) 混合物(a)を遊離基I(・)<sub>n</sub>及び<sub>n</sub>T・の形成可能なエネルギー源へ曝露する。

(c) (b)の曝露を第1のモノマーチャージがI(・)<sub>n</sub>と重合して式I(B・)<sub>n</sub>によつて表される遊離基ポリマーセグメントを形成するまで繰り返す。ここにBは前述の第1のモノマーチャージから形成される前述の第1のポリマーブロックを表す。

(d) 前述の曝露を停止しそれによつてI(B・)<sub>n</sub>と<sub>n</sub>T・を結合して式I(BT)<sub>n</sub>で表されるポリマーを形成する。

(e) 前述の第1のモノマーとして選ばれなかつ

の製造方法に関する。

#### 技術の背景

さまざまなアクリルブロック共重合体の製造方法が知られている。フィルム又はシートを形成し又は保護被覆として用いられるために、普通は熱開始反応技術によつてランダムに混合された、アクリルモノマーは多年に亘つて知られてきた。アクリルポリマーの強化に対する固有の抵抗性は、良い耐老化性と耐酸性をこのようなポリマーのフィルム、シート及び被覆に付与する。大部分のフィルムは透明で、一定の光学的用途に適する。アクリル共重合体は又接着剤、特に高圧接着剤として広く使われた。その高圧接着剤におけるモノマーの割合は、勿論、フィルムと保護被覆の製造に用いられるアクリル共重合体に要求されるそれとは正反対にある。

ブロック共重合体をつくる組合反応の制御が、有用な重合体の製造に至ましいことは通常認められている。制御は従来の技術に関しては、常に容易な仕事ではなかつた。

特開平2-45511 (4)

この発明の開示

この発明はアクリルブロック共重合体と、共重合体の重合反応の促進、制御及び終結手段としてのイニフアータを利用したその製造方法を提供する。

術語「イニフアータ」(iniferter)は、連鎖移動剤(initiator)、トランスファー剤(transfer)及び停止剤(terminator)である組み合わせ機能をもつ化合物を表し、その術語「イニフアータ」(iniferter)はこれらの機能を表わす箇のアンダーラインの部分によつてつくられる。この術語とそのブロック共重合体の製造における使用は、特に大阪市立大学応用化学部(大阪市)のオオツ・タカユキの仕事によつてよく知られている。この仕事は例えば、オオツその他による論文「光イニフアータとしての付随阻断剤を用いた均一溶液中のリビングラジカル重合反応」ポリマー・ビュルタン、7、45-50(1982)及び、オオツその他による論文「A及びA<sub>2</sub>タイプブロック共重合体の均一系合成に

おけるリビングモノ及びバイラジカル重合反応」ポリマー・ビュルタン、11、135-142(1984)で検討されている。このような開示によるブロック共重合体の製造のやや詳細な描述にかかわらず、ここに特許請求されるアクリルブロック共重合体タイプの製造の開示はない。

この発明は特別型のアクリルブロック共重合体を提供する。このイニフアータ技術によつて提供される重合反応の制御はアクリルブロック共重合体の特別生産を許容し、広範に及ぶ物理的・化学的導人が可能となる。重合反応は、数ステップの逐次重合反応によつて完結する。

この発明のアクリルブロック共重合体は通常光学的に透明で、又酸化及び光化学的劣化に抵抗力がある。この発明のアクリルブロック共重合体は普通のブロック共重合体が使われるところ、例えば成形物、シート材料、その他に使用可能である。多くのシートは透明なポリマーフィルムである。そのフィルムは又脆性がなく強く可塑性があり意外にもひび割れし難い。

特にこのブロック共重合体は以下のステップをもつ方法によつてつくられる。

(a) 次の(i)と(ii)とを混合する。

(i) 重合基I(・)<sub>n</sub>及びnT・を形成する適当なエネルギー源をその上にうけることができる一般式I(T)<sub>n</sub>によつて遊離されるイニフアータ、

ここに、nは2以上の整数で、I・は重合基の重合反応を開始することができる高活性の重合基で、T・は通常I・より重合基の重合反応の開始能力が種分小さい低活性の重合基であるが、前述のエネルギー源の停止点でI(・)<sub>n</sub>と又はI(・)<sub>n</sub>と重合基重合した重合基ポリマーセグメントと再結合するであろう。

(ii)

(i) 0℃以下のガラス転移温度をもつアクリルポリマーブロックを形成する組合が可能なアクリルモノマー及び

(iii) 第1のポリマーブロックを形成するためI(・)<sub>n</sub>の存在下で重合基重合可能な、50

℃以上のガラス転移温度をもつ重合性ポリマーブロックを形成する組合が可能なモノマーからなるグループから選ばれた第1のモノマーチャージ。

(b) 重合物(a)を重合基I(・)<sub>n</sub>及びnT・の形成が可能なエネルギー源へ曝露する。

(c) (b)の重合物を前記第1のモノマーチャージがI(・)<sub>n</sub>と結合して式I(B・)<sub>n</sub>によつて表される重合基ポリマーセグメントを形成するまで維持する。ここにBは前述の第1のモノマーチャージから形成される前述の第1ポリマーブロックである。

(d) 前述の曝露を停止しそこでI(B・)<sub>n</sub>とnT・とを結合して式I(BT)<sub>n</sub>で表されるポリマーを形成する。

(e) 前述の第1のモノマーとして選ばれなかつたモノマー(i)及びモノマー(ii)で構成するグループのメンバーで、I(B・)<sub>n</sub>の存在下で第2ポリマーブロックに重合基重合可能なモノマーを含む第2のモノマーチャージとI(BT)<sub>n</sub>と混合する。

特開平2-45611 (5)

(f) 遊離基  $I(B\cdot)_n$  と  $nT\cdot$  との形成可能なエネルギー種へ  $I(BT)_n$  を曝露する。

(g) (f) の曝露を前述の第2のモノマーチャージが  $I(B\cdot)_n$  と併合し、式  $I(BA\cdot)_n$  で表される遊離基ブロック共重合体セグメントを形成する迄維持する。ここにAは前述の第2のモノマーチャージから形成される前述の第2ポリマーブロックを表わす。そして

(h) 曝露 (f) を停止しそれによつて  $I(BA\cdot)_n$  と  $nT\cdot$  とが併合して式  $I(BAT)_n$  で表されるブロック共重合体が形成される。

この発明のブロック共重合体は一般式  $I(BAT)_n$  で表すことができるABAタイプ共重合体である。ここに

Iは先に定義した式  $I(T)_n$  のイニフアータの遊離基開始剤  $T\cdot$  から誘起されるラジカルを表わし、

Tはイニフアータ  $I(T)_n$  の遊離基停止剤  $T\cdot$  から誘起されるラジカルを表し、

nは2以上の整数で

Bは110℃未満のガラス転移温度をもつポリマーブロックと150℃以上のガラス転移温度をもつ通常は熱可塑性のポリマーブロックで構成するグループから選ばれた第1のポリマーブロックで、そして

Aはポリマーブロック(i)及び、ポリマーブロック(ii)からなるグループのメンバーであつて第1のポリマーブロックとして選ばれなかつた第2のポリマーブロックである。

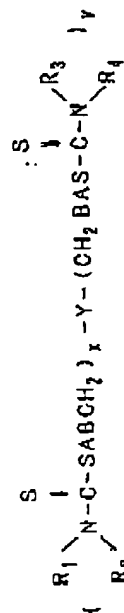
好ましいブロック共重合体は、ここでnが2から12の整数で、最も好ましくは2から6のそれである。共重合体中のアクリルポリマーブロックと熱可塑性ポリマーブロックとの比は好ましくは5:95から40:60で、最も好ましくは10:90から30:70である。

好ましいブロック共重合体は、組成比で約75から100パーセントの非第三級アルコールの少くともひとつの単量体アクリル又はメタクリル酸エステルを含むモノマーから形成される弾性体プ

ロツクをもち、そのアルコールは平均炭素原子数が4から12である1から14の炭素原子をもつ。好ましい単量体アクリル又はメタクリル酸エステルは、2-ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート及びn-ブチルアクリレートからなるグループから選ばれる。

それからポリマーブロックが形成される好ましい単量体材料は、メチルメタクリレート、ポリスチリルエチルメタクリレートマクロマー、メチルメタクリレートマクロマー、アクリル酸、アクリロニトリル、イソボルニルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、n-ブチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、及びこれらの混合物からなるグループから選ばれる。

この発明による好ましいブロックポリマーは次の一般式で表される化合物を含む。



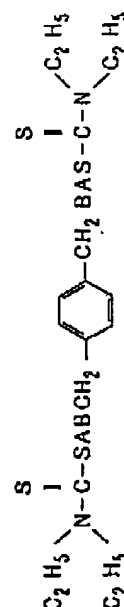
特開平2-15511 (6)

ここに、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は脂肪族、芳香族又は置換された芳香族モイエティー（好ましくは  $C_{1-4}$  の脂肪族モイエティー）で、同一でも異つてもよく、又遊離基の重合反応を促進する  $I \cdot$  の能力、又は、 $I \cdot$  又は  $I \cdot$  を含むポリマー遊離基セグメントと再結合する  $T \cdot$  を実質的に妨げない。

$Y$  は  $x+y$  の相個性をもつ結合グループで、遊離基の重合反応を促進する  $I \cdot$  の能力、又は、 $I \cdot$  又は  $I \cdot$  を含むポリマー遊離基セグメントと再結合する  $T \cdot$  の能力を妨げない。そして

$x$  及び  $y$  はそれぞれが 1 以上で  $x+y$  の合計が 12 以下である整数である。

この発明による最も好ましいブロック共重合体は次の式で表される。



この発明による A/B/A ブロック共重合体を製造するための最も好ましいイニフアークは、キシリレンビス（N、N-ジエチルジチオカルバメート）及びキシリレンビス（N-カルバゾリルジチオカルバメート）からなるグループから選ばれる。

#### この発明の実施のための最善の態様

弾性体ブロックのアクリル単量体は前述のように非第三級アルコールの単量体アクリル又はメタクリルエステルであり、前述のアルコールは平均炭素原子数が約 4-12 である 1 から 14 の炭素原子をもつ。このようなモノマーの例には、1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、およびその他のよう

な非第三級アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステルを含む。このような単量体アクリル又はメタクリルエステルは当業者周知であり又その多くは市販されている。

弾性体ブロックは、コモノマーとして巨大分子モノマーを含み、しばしば「マクロマー」とおされる。このようなモノマーは又熱可塑性ポリマーブロック中にコモノマーとして含まれる。このようなモノマーは、アクリルモノマー及びその他のモノマー（もし 1 より多く使われるときは）と重合条件の下で共重合する、共重合可能なビニルグループをもつ重合材料である。

この発明に有用なビニル末端をもつ重合モノマーは既知で、Husman 等によつてビニル末端をもつ重合モノマーの製造を記述した米国特許第 4, 554, 324 において開示された方法でつくられる。最も好ましい巨大分子モノマーはポリステリルエチルメタクリレートマクロマー及びポリメチルメタクリレートマクロマーを含む。

Husman によれば、このようなモノマーは既知で、

特開平2-45511 (ア)

米国特許第3,786,116及び第3,842,059中に記載され、Milkovich等によつて開示された方法でつくられる。ここに開示されたように、ビニール末端をもつ適合モノマーは重合可能なモノマーのアニオン重合によつてつくられリビングポリマーを形成する。このようなモノマーはビニール含有化合物のようなオレフィングループをもつそれらを含む。リビングポリマーは、重合プロセスに参加したりそれを妨害したりしない不活性の有機希釈剤の存在下で、モノマーをアルカリ金属炭化水素又はアルコキシド塩と接触させることによつて容易につくられる。アニオン重合され易いモノマーは周知である。例示の種別はスチレン、アルファメチルスチレン、ビニールトルエン及びその異性体のようなビニール芳香族化合物を含む。アニオン重合され易いその他のモノマーも又有用である。

アニオン重合反応の開始剤は単官能リビングポリマー、即ち一末端のみが反応性イオンを含むポリマーをつくるアルカリ金属炭化水素又はアルコ

キシド塩のどれかである。このような開始剤はリチウム、ナトリウム又はカリウムの炭化水素を含み、例えば20までの又はそれ以上の炭素原子、好ましくは8までの炭素原子を含むアルキル基を有する。例示のアルカリ金属炭化水素はエチルナトリウム、プロピルナトリウム、ブチルナトリウム、オクチルナトリウム、フェニルナトリウム、エチルリチウム、ブチルリチウム、第二級ブチルリチウム、イソブチルリチウム、第三級ブチルリチウム及び2-エチルヘキシルリチウムを含む。第二級ブチルリチウムは好ましい開始剤である。

開始剤及びモノマーの交換と適当な重合を容易にするための不活性有機希釈剤は、好ましくは炭化水素又はエーテルである。有用な希釈剤にはヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン及びその他のような飽和脂肪族及び環状脂肪族炭化水素を含む。更に脂肪族及び環状エーテル類、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、及びテトラヒドロフランも使われる。

開始剤の量は通常リビングポリマーの分子量を

指し示す。もしモノマーの量にくらべて少量の開始剤が使われると、リビングポリマーの分子量は、もし大量の開始剤が使われた場合より通常大きい。開始剤は、有機アニオンの固有の色の残存が観察されるまで滴下方式で加え、その後所望分子量に必要な計厚量の開始剤を加えることが推奨される。最初の滴下式添加は汚染を防ぐのに役立つ。このようにして重合反応のよい制御ができる。一般的に開始剤の濃度はモノマー1モル当り活性アルカリ金属約0.01から約0.1モル又はそれ以上に変動可能である。好ましくは、開始剤の濃度はモノマー1モル当り約0.01から約0.04モルの活性アルカリ金属である。

重合反応の温度はモノマーによる。一般的に反応は約-100℃から約100℃までの範囲の温度で行われる。

アニオン重合反応は開始剤又はリビングアニオンを破壊する物質を排除するように制御された条件下で行われなければならない。水及び酸素は排除されなければならない。従つて重合反応は窒素、

ヘリウム又はアルゴンのような不活性ガスの雰囲気の中で無水の条件下で行われる。

リビング重合はさまざまな方法で停止される。しかしその条件は副反応のない定量的停止を提供するように選ぶことが重要である。適当な条件下ではリビング重合アニオンは直鎖ハロゲン含有停止剤と反応して例えばビニル末端の重合モノマーをつくることができる。しかし多くの場合、重合アニオンは停止剤との反応において反応性が高く無選択性である。ハロゲン原子の置換に加えてそれは水素原子を抽出し又はビニル基それ自体を含む、存在するその他の官能基と反応するかもしれない。これは官能基のない又は望ましくない官能基と分子鎖をもつポリマーチエインをつくる。これらの条件下では時々ビニル末端のポリマーはリビングアニオンが付加されその官能基が破壊されるであろう。

上記問題を克服するひとつの方法は、実際の停止に先立つて反応性の低い末端グループで「キャッピング」することによつて、リビングアニオン



特開平2-45511 (8)

を低反応性にし、このようにして副反応をしにくくすることである。好適な「キヤツピング剤」の例は、エチレン及びプロピレンオキシド、及び1,1-ジフェニル-エチレン、その他のような低アルキレンオキシドを含む。好ましいキヤツピング剤はエチレンオキシドのようなアルキレンオキシドである。キヤツピング剤はリビングポリマーと反応してそのオキシレニリングを破壊する。アルコキシドアニオンはついで停止剤のハロゲン原子を過剰的に置換し、置換されていないビニル基が残る。

キヤツピング反応は、停止反応の場合には、キヤツピング反応剤を重合反応温度においてリビングポリマーに加えることによつて全く簡単に行われる。反応は直ちに起る。停止反応の場合には、開始剤の量に対し少し多いモルのキヤツピング反応剤が加えられる。反応はモル対モルベースで起る。この反応は米国特許第3,842,059においてHilkevichにより記述されている。米国特許第3,842,059によれば、停止剤との反応は

示しているが、この発明によれば有用な過塩素酸塩組成として約3までの多分散性をもつ重合モノマーが、機軸特性に有害な影響なしで採用できることが発見された。これらの広い分子量分布は、用いられる重合反応温度とリチウムアルカリ開始剤のよく知られた変数によつて得られる。

この発明で有用なビニール末端重合モノマーは又遊離基重合（アニオン重合よりむしろ）によつて得られる。半テレキリーチック・ポリマーは、遊離基開始剤を用いた既知の方法でつくることができる。ひとつの例示的な方法が、Y. ヤマシタ、K. イトワ、H. ミズノ及びH. オカダによつてポリマージャーナル14, 255-260 (1982)に、又K. イトワ、N. ウサミ及びY. ヤマシタによつてマクロモレキュール13, 218-221 (1980)に記載されている。このような官能基ポリマーは、その後述するような重合化学、開環反応、その他を用いてビニール末端のモノマーに転換することができる。特に、カルボン酸末端の低分子量ポリスチレンは、開始剤として4,

所望のビニール末端の重合モノマーをつくる。

ビニール末端の重合モノマーの合成にも有用な第2の停止剤は、既述のような方法でリビングアニオンをキヤツピングし、ついでアルコキシドアニオンにプロトン付加しヒドロキシル末端のポリマーをつくることを含む。ヒドロキシル基はついでイソシアネート基（ハロゲン原子の代り）を含む停止剤と反応してビニール末端をつくる。この反応の好ましい停止剤は、アルキル基に1から4炭の炭素原子をもつイソシアネートアルキルアクリレート及びメタクリレートである。ヒドロキシル及びイソシアネート基は反応して、ポリマーセグメントと「単量体」末端グループの間にウレタン結合をつくる。アルコキシドの中間プロトン付加は停止反応において必要を副反応を防ぐために必要である。

米国特許第3,788,116が、共重合反応に先立つビニール末端の重合モノマーのポリマーチエンの分子量分布は狭くなければならない、即ち1.1以下の多分散性でなければならないと教

4'-アゾビス-（4-シアノ古草酸）；及び $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ のような含有遊離基助剤を用いてつくることができる。半テレキリーチック・ポリスチレンは例えばグリシジルメタクリレートの開環によつてビニール末端にすることができ、これらのビニール末端のポリマーは高い多分散性をもつ。

Bプロックを形成するモノマー、Aプロックを形成するモノマー、又は両者の少数は、この発明の共重合体熱可塑性組成の中にホモポリマーとして存在するだろうことは理解される。このような少量のホモポリマーは共重合体の重合反応の間の望ましくない副反応においてつくられる。その数は典型的には共重合体の重量100部に対して全ホモポリマーの重量は10部以下である。

熱可塑性プロック共重合体をつくるための、低T<sub>g</sub>アクリルモノマー及び高T<sub>g</sub>モノマーの共重合反応は逐次遊離基共重合反応である。低T<sub>g</sub>アクリルモノマーは、必要であれば適当な不活性溶剤に溶かし、遊離基開始剤として好適なイニフ

特開平2-45511 (9)

アータを用いて第1の遊離基重合反応によつて重合される。一般的に、重合可能な組成の全重量の約0.01から約5パーセントの重量のイニフアータが使われる。

イニフアータは適当なエネルギー源に曝すことによつて解離して遊離基を形成する。好ましいイニフアータは放射性エネルギー源、好ましくは常外線エネルギー源に曝すことによつて解離されるものである。エネルギー源に曝すヒイニフアータは解離して、遊離基重合反応を促進する遊離基を形成する。第1のモノマーチャージ、例えばアクリル低T<sub>g</sub>モノマー、の遊離基重合が完了すると、遊離基重合セグメントがイニフアータの停止剤部分と再結合してポリマーセグメントを形成するためにエネルギー源を中断する。

例えば高T<sub>g</sub>の熱可塑性ポリマーブロッックに重合可能な、第2のモノマーチャージがついて導入され、この新しい混合物がエネルギー源に曝されると、常外線の解離と、今第2の遊離基重合反応の開始剤である第1の高分子セグメントとの第2

のモノマーチャージの遊離基重合が起る。第2のモノマーチャージの重合が完了すると、エネルギー源は停止し、イニフアータの停止剤部分は高T<sub>g</sub>熱可塑性ポリマーブロッックと再結合してブロッック共重合体ができる。

特定のエネルギー源及びその強さは、イニフアータが解離して遊離基になるように選ばれる。常外線照射に曝すと解離する光学イニフアータを用いる時は常外線光源が用いられる。照射の強度と割合（プロトン数/時間・面積）は、つくられるポリマーセグメントに有害な影響のない合理的な速度で重合が進行するように選ばれる。300から400nmのオーダーの波長をもつ常外線光源を、1平方センチメートル当たり2mWの照射が行われるように被照射体に対し約10cmの距離で照らしたとき好結果が得られることが判つた。反応時間は照射の強さにより2から50時間が典型的であり、強さが大きいと反応時間は短いことが判つた。

反応物と使用溶剤はエネルギー源透過性の容器に仕込まれそこでエネルギー源の照射を受ける。

もしエネルギー源が常外線照射である場合は好適な常外線透過容器が用いられる。

反応は好ましくは反応物がエネルギー源に均一に曝されるように容器中で攪拌しながら行われる。大規模の反応がバッチ式を採用して行われたが一方、同じ技術が連続式重合操作でも利用できる。

反応混合物は適当な不活性溶剤を含んでもよいが、単量体材料のいくつかはそれ自体液体であるので必須ではなく、溶剤の利用なしで反応容器に仕込んでよい。

溶剤は、もし遊離基重合反応に使われる場合は、約-10度から約50度の範囲の温度において液であり、イニフアータを解離して遊離基を形成するために採用されたエネルギー源に対し実質的に透過性で、反応物と生成物に対し不活性で、そしてその他の点で反応に悪い影響を与えない物質のどれかであろう。好適な溶剤は、水、酢酸エチルのようなアルキルアセテート、ヘキサン又はヘプタンのようなアルカン、及びメチルアルコール、エタノール、イソプロピルアルコールのようなア

ルコール、及びこれらのひとつ又はそれ以上の混合物を含む。その他の溶剤系も有用である。溶剤の量は通常反応物と溶剤の合計重量に対し重量で約30から80パーセントである。更にここに述べた遊離基重合反応に対しては、懸濁、エマルジョン及びバルク重合のようなその他の周知の技術によつて共重合反応を行うことができる。

共重合体は、必要又は所望の時、物理的特性の最適化のために適合する改質剤と混合することができる。改質剤の使用はこの技術では普通である。例えば顔料、充填剤、安定剤又は各種重合添加剤のような材料を含むことが望ましい。

この発明に従つてつくられた共重合体は、普通の方法と装置によつて容易に成形され、有形物、シート状品、又は他の有用な形につくられる。

この発明のポリマーは従来の架橋結合なしに強靱性が改善されたが、その一方で必要であればより高い耐溶剤性と、光化学的及び酸化に対する抵抗性が照射エネルギー又は化学的方法の採用による架橋結合によつて得られることは注意すべきで

特開平2-45511 (10)

ある。

実施例

下記の詳細な記述はこの発明に従ったABAアクリルプロシタ共重合体の典型的な製造を含む。この実施例におけるすべての部分及びパーセンテージは別に断らない限り重量で示す。

用語の定義

数平均分子量 ( $M_n$ )、及び重量平均分子量 ( $M_w$ ) は既知のポリマーサンプルの分子量分布の数学的記述である。

前述のそれぞれはポリマー化学者その他によって使われる周知の術語である。これらの術語の出所の追加説明はExperimental Method in Polymer Chemistry, Wiley and Sons, 1981, 57-61ページの第3章 "Molecular Weight Averages" にみられる。

この発明のプロシタ共重合体は、各プロシタを形成するモノマーによる配列法により記述される。例えば、MMA-B-B-A-B-MMAは、重合メチルメタクリレート ("MMA") のプロシタ

透過クロマトグラフィー (GPC) によって行われた。

Styragel<sup>TM</sup>カラムを備えた高圧液体クロマトグラフ、Hewlett-Packard Model 1084Bが使われた。そのシステムは標準ポリスチレンを用いて校正された。全分子量平均はポリスチレン相当分子量である。分子量平均と多分散性は認められた方法で計算された。GPC試験方法の詳細な説明は "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography" Practice of Gel Permeation Chromatography, John Wiley and Sons, 1979, にある。

モジュラス-伸び-引張り強さの測定

この発明の非重合体からつくられた、粘性で弾性的な熱可塑性フィルムの機械的性質は下記の名称で規定された米国標準試験法 (ASTM) によって規定された方法に従って測定された: D-412-83, "ゴムの引張り特性" 及び D-638M-84, "プラスチックの引張り特性"。

試験目的のためのフィルムの調製:

("b") と重合アクリレート ("BA") のブロックをもつ共重合体を表わす。例えば、このMMA-b-B-A-b-MMAは、2つのA (ポリメチルメタクリレート) ブロックとひとつの中間ブロックB (ポリアクリレート) をもつABA共重合体ブロックを表わす。

試験方法

実施例のプロシタ共重合体を評価するために使われた試験方法は工業標準試験法である。この発明のポリマーの特徴を表わす試験方法はその分子構造を示すものである。ゲル透過クロマトグラフィー (GPC)、インヒーレント粘度 (I.V.)、モジュラス、伸び、及び引張り強さの測定結果が得られた。標準試験法はAmerican Society for Testing and Materials (ASTM)、Philadelphia, Pa. の各種刊行物に詳細に記載されている。標準試験方法の詳細は以下に記述される。各標準試験方法の参考文献も又与えられる。

ゲル透過クロマトグラフィー

ポリマーの分子量分布特性の評価は普通のゲル

フィルムは溶液から溶媒に注型され、50°Cの真空炉中で18時間乾燥された。このようにして成形されたフィルムは標準矩形に切断され、Instron<sup>TM</sup>引張り試験機の口金に挟まれる試験片をつくり、そこで23°C及び50%の湿度に調節された試験室の試験条件下で試験された。

前述の矩形試験片は一定の速度で破断点まで引張られた。破断点における引張り強さが記録された。伸びは初期長さのパーセンテージで表わされた。モジュラス (剛性) 及び引張り強さは下記の式によって計算された。ここに "力" はニュートン (N) で表わされ、断面積はメートルで又モジュラスと引張り強さの単位はパスカル (Pa) で表わされる。

$$\text{引張り強さ} = \frac{\text{力}}{\text{断面積}}$$

$$\text{モジュラス} = \frac{\text{力} \times \text{初期長さ}}{\text{断面積} \times \text{最終長さ}}$$

$$\text{破断点における伸び} \% = \frac{\text{最終長さ} - \text{初期長さ}}{\text{初期長さ}} \times 100$$

特開平2-45511 (11)

インヒーレント粘度の測定

インヒーレント粘度は、キャノンフエンスケ #50 ビスコメータを用い 25℃ に調直された水浴中で粘度の方法で測定され、10 減のポリマー溶液（メチルエチルケトン 1 デシリットル中 0.2 g のポリマー）の流動時間を測定する。試料と比較試料は同一条件で測定された。粘度をもつのは比較値で、絶対値は必要でない。

実施例 1

MMA-b-B A-b-MMA

円筒形反応器に 3.6 グラムのブチルアクリレート (BA)、0.2 グラムのキシレンビス (N, N-ジエチル-ラチオカルバメート) (XDC) 及び 2.1、3 グラムの酢酸エチルが仕込まれた。重合剤は固封する前に室温で 10 分間バージされ、密封容器はローラー機構の中におかれた。回転し乍ら、密封容器はビネラルエレクトリック社の 15 ワットのブラックライトランプからの紫外線照射を 3 分間受けた。この時点で紫外線照射は切られ、反応容器は固封されて 85、8 グラムのメチ

ルメタクリレート (MMA) 及び 2.1、3 グラムの酢酸エチルが重合ブチルアクリレートに加えられた。つづいて 10 分間室温でバージした後反応容器は固封され、ローラー機構の中におかれ、追加の紫外線照射を 6 分間受けた。得られたトリブロット共重合体溶液は取り出された。得られたポリマーの組成は NMR 分光分析によつて決定された。薄いフィルムが圧型され乾燥され機械的試験を受けた。これらの試験結果は表 I、実施例 1 に示す。

実施例 2、3、4 及び 5

実施例 1 に従った手順がとられた。同じモノマーが仕込まれたが、その割合及び紫外線照射と光学的イニフータの量は変えられた。得られた分子鎖及びインヒーレント粘度の変動範囲は、いかに強固な熱可塑性フィルムのもつスラス、伸び及び引張り強さ性能が変動するかを示す。

実施例 6、7、8 及び 9

2-ブチルアクリレート (2-BA) 及びメチルメタクリレート (MMA) のこれらセグメントトリブロット共重合体の調製は、実施例 1 に記載の方法によつて行われた。光学的イニフータはキシレンビス (N, N-ジエチル-ラチオカルバメート) (XDC) であった。紫外線照射は同じ時間で行われた。市販から仕込まれたこれら共重合体の乾燥した薄いフィルムについて行われた機械的試験の結果は表 II に示す。

表 I

セグメント トリブロット共重合体  
MMA-b-B A-b-MMA

実施例	組成 BA/MMA	分子量	I. V. (dl/g)	延伸率 (%)		引張り強さ (MPa)
				モジュラス (MPa)	伸び	
1	35/65	187,790	0.71	1,054	4	29.1
2	29/71	182,345	--	938	5	30.5
3	31/69	100,889	--	1,239	7	38.8
4	38/62	109,188	0.47	738	17	24.2
5	30/70	94,600	0.48	659	21	25.0

特開平2-45511 (12)

熱反応によるランダム熱可塑性ポリマーの比較  
例

BA/MMA

## 比較例 A

モノマー溶液は10グラムのブチルアクリレート (BA) モノマー：90グラムのメチルメタクリレート (MMA) モノマー：0.3グラムの2,2'-アゾビス (イソプロピロニトリル) 開始剤 (VAZOB4<sup>TH</sup>として市販) 及び100グラムの無水エチルアルコールを反応容器に仕込むことにより調製された。仕込んだ容器は真空でバークしてアルコールを除き、ついで密封されて真空式水中におかれ、そこで24時間60℃で加熱されて各成分共重合 (NMR) 技術で測定される組成が得られた。得られたランダム共重合体溶液は反応容器から取除かれた。薄いフィルムに注進され乾燥されついで機械的試験をうけた。これらの試験結果は表III、実施例Aに示す。

## 比較例 B 及び C

普通の熟技術によるこれらランダム共重合体の

表 I

セグメント トリブロッツ共重合体  
MMA-b-2-BA-b-MMA

実施例	2-BA/MMA	分子量	I. V. (dl/g)	モジュラス (MPa)	伸 び (%)	引張り強さ (MPa)
6	38/62	119,689	0.55	756	25	25.8
7	28/72	111,564	0.53	1,080	29	24.5
8	35/65	60,208	0.75	710	21	25.8
9	32/68	70,785	0.54	842	10	29.9

図 4 例は、比較例 A を調製するのに用いた方法と同じ方法を用いて行つた。軟質ブチルアクリレート (BA) モノマーの量は最初の10部から50部に上げ、それに対しメチルメタクリレート (MMA) を90部から50部に減らした。分子量の範囲とインヒーレント粘度は重合反応の条件によつて変化した。

表 III  
非セグメントランダム共重合体

実施例	組 成 BA/MMA	分子量	I. V. (dl/g)	モジュラス (MPa)	伸 び (%)	引張り強さ (MPa)
A	10/90	147,583	0.61	1,657	3	80.1
B	30/70	132,001	0.69	1,136	2.7	37.4
C	50/50	108,375	0.78	439	183	11.8

特開平2-45511 (13)

表Ⅱは、表Ⅰ及び表Ⅱのセグメント共重合体が、ランダムで非セグメントである点の外は同じアクリレート（BA）とメチルメタクリレート（MMA）の共重合体に対し有利であることを示している。例えば表Ⅱのランダム30:70BA:MMAを表Ⅱの低分子量（111、564）実施例28:72と比較するとき、その伸びがただの2.7%であることは、この発明のトリブロックMMA/2-BA/MMAの伸びがほとんど30%であることと鮮明なコントラストを示す。これはゴム特性に寄与するBAをもつことにより、モジュラスの有意な低下なしにブロック形体に可塑性を付与する効果があることを明らかに示している。

この発明が特定の実施態様に限定し記述されたが、別の実施態様が可能であることは理解すべきである。ここに示された「特許請求の範囲」は、当業者がここに記載されたものと化学的に同等であると認めるであろう変形をカバーすることを意図している。

第1頁の続き

④発明者

ロジャー アラン オ  
ルセンアメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール、3エム セン  
ター（番地なし）

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**